11 Veröffentlichungsnummer:

0050265

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21)	Anmeldenummer: 81107958.1
-----	---------------------------

(f) Int. Cl.3: C 08 L 67/02

22 Anmeldetag: 06.10.81

Priorität: 16.10.80 DE 3039114

Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.04.82 Patentblatt 82/17

Erfinder: Binsack, Rudolf, Dr., Behtelstrasse 4a, D-4150 Krefeld (DE) Erfinder: Lindner, Christian, Dr., Riehlerstrasse 200, D-5000 Koeln 60 (DE) Erfinder: Rempel, Dieter, Dr., Max-Beckmann-Strasse 35, D-5090 Leverkusen (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL

54 Thermoplastische Polyester-Formmassen mit verbesserter Zähigkeit.

57 Gepfropfte Polyacrylate bestimmter Zusammensetzung verbessern die mehraxiale Schlagzähigkeit thermoplastischer Polyester.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen G/m

Thermoplastische Polyester-Formmassen mit verbesserter Zähigkeit

Die Erfindung betrifft schlagzähe Mischungen aus thermoplastischen, gesättigten Polyestern aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen, sowie gepfropften Acrylaten bestimmter Zusammensetzung.

Thermoplastische Polyester haben Bedeutung erlangt auf dem Gebiet der Fasern und auf dem Gebiet der Formmassen wegen ihrer wertvollen technologischen Eigenschaften, wie z.B. Steifigkeit, Härte, Abriebfestigkeit, dynamische und thermische Belastbarkeit. Dies gilt insbesondere für die teilkristallinen thermoplastischen Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat, Poly(1,4-butylenterephthalat), Poly(1,4-cyclohexylmethylenterephthalat). Ein Nachteil dieser Formmassen ist ihre in vielen Fällen nicht immer ausreichende Schlagzähigkeit bei mehraxialer Belastung.

5

10

Es existieren zahlreiche Vorschläge, die Zähigkeit thermoplastischer Polyester durch Zumischen anderer Polymerer, insbesondere solcher auf Basis modifizierter Elastomerer und Polyolefine anzuheben. Den vorgeschlagenen Maßnahmen haftet jedoch der Nachteil an, daß die Zähigkeitsverbesserung mit einer wesentlichen Verschlechterung anderer, z.B. der oben genannten Eigenschaften einhergeht. Außerdem wird auch die mehraxiale Schlagzähigkeit nicht im gewünschten Maße erreicht.

In der DE-OS 24 44 584 werden schlagfeste Formmassen mit erhöhter Oxidations- und UV-Stabilität, sowie verbessertem Schwindungsverhalten aus linearen, gesättigten Polyestern und Pfropfcopolymeren beschrieben, bei denen das Pfropfcopolymer hergestellt ist durch Pfropfung von im wesentlichen Styrol und/oder Methacrylsäureester auf ein Prepolymeres auf Basis eines Acrylats und eines Monomeren mit zwei nicht konjugierten olefinischen Doppelbindungen.

In der DE-OS 27 26 256 wird die Verbesserung der Schlagzähigkeit von Polyalkylenterephthalaten durch bestimmte
mehrstufige Acrylpolymerisate beschrieben, bei denen
die erste Stufe eine elastomere Stufe ist, die durch
Polymerisation eines Monomersystems aus einem Alkylacrylat, einem vernetzenden Monomeren, und einem pfropfvernetzenden Monomeren erhalten wurde, sowie einer
letzten harten thermoplastischen Stufe, die in Gegenwart der ersten elastomeren Stufe polymerisiert wurde.

Die genannten Druckschriften sagen nichts über die Schlagzähigkeit der beschriebenen Formmassen bei mehraxialer Belastung, obwohl dies besonders wichtig ist für die Herstellung von schlagbeanspruchten Gehäuseteilen.

Gegenstand der Erfindung sind Formmassen mit verbesserter Schlagzähigkeit bei mehraxialer Belastung aus

- A) 65 99, vorzugsweise 70 98, insbesondere 75 97

 Gew.-%, (bezogen auf A + B) eines gesättigten Poly
 10 esters einer aromatischen Dicarbonsäure und eines

 aliphatischen oder cycloaliphatischen Diols, und
 - B) 1 35, vorzugsweise 2 30, insbesondere 3 25 Gew.-%, (bezogen auf A + B) eines Pfropfproduktes von
- 15 I 5 55, vorzugsweise 10 40, insbesondere 15 35 Gew.-% (bezogen auf I + II) Styrol und/oder Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat als Pfropfreis auf
- II 45 95, vorzugsweise 60 90, insbesondere

 65 85 Gew.-% (bezogen auf I + II) eines

 Elastomeren als Pfropfgrundlage,

die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Elastomer II erhalten wurde durch vernetzende Copolymerisation einer Mischung aus

99,01 - 99,95 Gew.-% (bezogen auf II) eines Acrylesters eines C₁ bis C₈-Alkohols und
0,05 - 0,99 Gew.-% (bezogen auf II) einer cyclischen monomeren Verbindung, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen mit gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit aufweist.

Diese Formmassen besitzen hervorragende Schlagzähigkeit bei mehraxialer Belastung, selbst bei kleinen Gehalten an Pfropfprodukt B und bei relativ niedrigen Molekulargewichten des Polyesters.

Pfropfprodukte B im Sinne der Erfindung sind teilchenförmige Polymerisate, die durch wäßrige Emulsionspfropfcopolymerisation eines Monomeren oder eines Monomerengemisches I in Gegenwart eines Elastomers II in den
genannten Konzentrationsverhältnissen erhalten werden
können.

Das Elastomer II muß ein vernetzter Acrylatkautschuk sein, insbesondere ein vernetztes Polymerisat eines Acrylesters eines C₁ bis C₈-Alkohols, oder ein entsprechendes Copolymerisat mit bis zu 40 Gew.-% anderer Vinylmonomerer, wie Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylester.

Zu den geeigneten Acrylestern zählen insbesondere Methyl-, Ethyl-, Butyl- und Hexylacrylat. Die Acrylester können entweder einzeln oder in Mischungen miteinander eingesetzt werden.

5

10

15

20

Zur Vernetzung des Elastomeren II können polyfunktionelle Monomere copolymerisiert werden. Diese erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren sind cyclische Verbindungen, die mindestens 3 gleich schnell polymerisierende ethylenisch ungesättigte Gruppen besitzen. Bevorzugt sind Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurate, Triallylbenzole, Trivinylbenzole, 1,3,5-Triacryloylhexahydro-s-triazin, besonders bevorzugt stickstoffhaltige Monomere wie z.B. Triallylcyanurat und Triallylisocyanurat.

Die Menge an vernetzenden Monomeren im Elastomer II ist relativ gering und beträgt 0,05 - 0,99, insbesondere 0,1 - 0,6 Gew.-%, bezogen auf das Elastomer II.

Das Elastomer II besteht aus Teilchen eines mittleren

Teilchendurchmessers d₅₀ von 0,1 - 1, /um, bevorzugt

0,2 - 0,7 /um und hat einen Gelgehalt von mindestens

60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%.

Der mittlere Teilchendurchmesser d₅₀ ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der

Teilchen liegen. Er kann bestimmt werden mittels Ultrazentrifugen-Messungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid.

Z. und Z. Polymere 250 (1972), (782 - 796) oder mittels Elektronenmikroskopie und anschließende Teilchenauszählung (G. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare

Chemie 14, (1970), 111 - 129) oder mittels Lichtstreuungsmessungen.

Der Gelgehalt des Elastomeren II wird bestimmt bei 25°C in Dimethylformamid (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977).

- Das Elastomer II kann neben dem Acrylester noch andere copolymerisierbare Monomere, insbesondere Vinylmonomere, wie Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Vinylester, —Methylstyrol, Acrylamide enthalten. Der Anteil an diesen Comonomeren beträgt maximal
- 10 40 Gew.-%, bezogen auf das Elastomer II.

bezogen auf I, verwendet.

Die auf das Elastomer II aufzupfropfenden MonomerenI: Styrol, Arylnitril bzw. Methylmethacrylat können entweder einzeln oder auch in Gemischen aufpfropfend copolymerisiert werden. Bevorzugt werden Methylmethacrylat bzw. Gemische aus Styrol und Acrylnitril in Gewichtsverhältnissen 90: 10 bis 50: 50, vorzugsweise 80: 20 bis 60: 40,

Die Pfropfprodukte B können erhalten werden durch wäßrige Emulsionspfropfpolymerisation von

5 - 55, vorzugsweise 10 - 40, insbesondere 15 - 35

Gew.-% (bezogen auf I + II) Pfropfmonomer I auf

45 - 95, vorzugsweise 60 - 90, insbesondere 65 - 85

Gew.-% Elastomer II.

Diese Polymerisation kann wie folgt ausgeführt werden:

Zunächst werden die Monomeren des Elastomeren II in an sich bekannter Weise in Gegenwart radikalbildender Initiatoren in Emulsion polymerisiert, so daß Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser d₅₀ von 0,1 bis 1 /um und einem Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% entstehen. Man kann das Monomerengemisch zu Beginn oder im Verlauf der Polymerisation kontinuierlich bzw. teil-kontinuierlich in das Polymerisationssystem einbringen.

Nach Bildung des Latex des Elastomeren II können die 10 Pfropfmonomeren I in den Latex eingebracht und in Emulsion copolymerisiert werden. Hierbei bilden sich die Pfropfprodukte B.

Bei dieser Pfropfcopolymerisation, die üblicherweise in Gegenwart von Radikalstartern, Emulgatoren, Komplexbildnern und Reglern durchgeführt wird, bilden sich im allgemeinen neben den eigentlichen Pfropfcopolymerisaten in bestimmtem Ausmaß auch freie Polymerisate oder Copolymerisate der Monomeren I. Unter Pfropfprodukten B wird daher die Summe der eigentlichen Pfropfcopolymerisate und der freien Homo- und Copolymerisate verstanden.

Die Pfropfprodukte B können nach bekannten Verfahren, z.B. durch Koagulation mit Elektrolyten und anschließende Reinigung und Trocknung aus dem primär erhaltenen Latex isoliert werden.

25 Gesättigte Polyester im Sinne der Erfindung sind Kondensationsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren (oder deren Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen

Diolen, insbesondere Polyalkylenterephthalate, die man aus Terephthalsäure (oder deren Derivaten) und Alkylendiolen oder Cycloalkylendiolen mit jeweils 2 - 10 C-Atomen nach bekannten Verfahren (s. z.B. Kunststoff-5 Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973 und die dort angegebenen Literaturstellen) erhalten kann. Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind Polyethylenterephthalat und Poly(1,4-butylenterephthalat). Die Polyalkylenterephthalate können anstelle der 10 Terephthalsäurekomponente auch bis zu 10 Mol-% einer anderen Dicarbonsäurekomponente (aromatische und/oder aliphatische und/oder araliphatische Dicarbonsäure), sowie anstelle der vornehmlich verwendeten Diole (Ethylenglykol bzw. Butandiol-1,4) auch bis zu 10 Mol-% 15 anderer Diole (aromatische und/oder aliphatische und/ oder araliphatische Diole) enthalten. Darüber hinaus können die thermoplastischen Polyester durch Carbonsäuren bzw. Polyole mit mehr als 2 reaktiven Gruppen verzweigt sein.

Voraussetzung für den Einsatz der gesättigten Polyester ist ein genügend hohes Molekulargewicht, gekennzeichnet durch eine Intrinsic-Viskosität von 0,5 bis 2,0 dl/g, bevorzugt 0,6 bis 1,5 dl/g, und besonders bevorzugt 0,7 bis 1,3 dl/g, gemessen in einem Gemisch aus Phenol und o-Dichlorbenzol (50/50 Gew.-%) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Anstelle der Homo- oder Copolyester können auch die Mischungen dieser Polyester eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen bestehen aus

- a) 1 99, vorzugsweise 10 80, insbesondere 30 60 Gew.% Polyethylenterephthalat und
- b) 99 1, vorzugsweise 90 20, insbesondere 70 40 Gew.% Poly(1,4-butylenterephthalat).
- Die Polyester-Formmassen gemäß der vorliegenden Erfindung können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel Nucleiermittel, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe, Flammschutzmittel sowie Farbstoffe enthalten.
- Die gefüllten und verstärkten Polyester-Formmassen können bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines Füllstoffes und/oder Verstärkungsstoffes enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können mit Flammschutzmitteln ausgerüstet sein und enthalten dann Flammschutzmittel in einer Menge von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf
die Formmasse. Es kommen alle bekannten Flammschutzmittel
infrage, wie z.B. Polyhalogendiphenyl, Polyhalogendiphenylether, Polyhalogenphthalsäure und ihre Derivate und Polyhalogenpolycarbonate, wobei die entsprechenden Bromverbindungen besonders wirksam sind. Außerdem enthalten sie
in der Regel einen Synergisten, wie z.B. Antimontrioxid.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können in den üblichen Mischaggregaten wie Walzen, Kneter, Ein- und Mehrwellen- extruder hergestellt werden. Besonders geeignet sind

Doppelwellenextruder. Dabei kann man die beiden Komponenten A und B gemeinsam aufschmelzen und homogenisieren oder das Pfropfprodukt B in die Schmelze des Polyesters A einarbeiten. Bevorzugt arbeitet man bei Temperaturen von 5 10°C bis 80°C oberhalb des Schmelzpunktes des Polyesters.

Nach einem vorteilhaften Verfahren wird auf einem der genannten Mischaggregate in einem ersten Schritt eine Mischung aus 35-95, vorzugsweise 50-90 Gew.-% (bezogen auf A+B) Pfropfprodukt B und 5-65, vorzugsweise 10-50 Gew.-% (bezogen auf A+B) Polyester A hergestellt und in einem zweiten Schritt mit weiterem Polyester A zu den erfindungsgemäßen Formmassen verarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Polyester-Formmassen haben schon bei niedrigen Gehalten an Pfropfprodukt B erheblich verbesserte Schlagzähigkeit bei mehraxialer Belastung auch bei Polyestern mit relativ niedrigem Molekulargewicht. Ihre Fließnahtfestigkeit ist ausgezeichnet, ebenso ihre Wärmeformbeständigkeit und ihre Beständigkeit bei der Alterung an heißer Luft.

20 Entsprechend diesem Eigenschaftsbild können die erfindungsgemäßen Formmassen überall zum Spritzguß und zur Extrusion eingesetzt werden, wo gute mehraxiale Zähigkeit in Kombination mit hoher Wärmeformbeständigkeit und hoher Heißluftbeständigkeit gefordert werden, z.B. zur Herstellung von Geräteteilen, die unter der Motorhaube von Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, und von temperaturbelasteten Haushaltsgeräten.

Beispiele

- 1. Herstellung der Pfropfprodukte B
 - a) Herstellung des Latex des Elastomers II

Lösung 1: 1610 Gew.-Tle. Wasser 3,8 Gew.-Tle. Emulgator 1) 5 Lösung 2: 233 Gew.-Tle. n-Butylacrylat 0,35 Gew.-Tle. Triallylcyanurat Lösung 3: 210 Gew.-Tle. Wasser 4 Gew.-Tle. Kaliumpersulfat Lösung 4: 1413 Gew.-Tle. n-Butylacrylat 10 2,35 Gew.-Tle. Triallylcyanurat Lösung 5: 1120 Gew.-Tle. Wasser 14 Gew.-Tle. Emulgator 1) Lösung 6: 7700 Gew.-Tle. Wasser 30 Gew.-Tle. Kaliumpersulfat 15 Lösung 7: 9000 Gew.-Tle. n-Butylacrylat 14,4 Gew.-Tle. Triallylcyanurat Lösung 8: 8500 Gew.-Tle. Wasser 70 Gew.-Tle. Emulgator 1)

Der Polymerisationsreaktor wird vor der Polymerisation Sauerstoff-frei gemacht. Die Lösungen 1 und 2 werden in den Reaktor eingefüllt und auf 65°C aufgeheizt. Anschließend initiiert man durch Zugabe von Lösung 3. Im Anschluß daran

¹⁾ Na-Sulfonate von C₁₄-C₁₈-Kohlenwasserstoffen

werden die Lösungen 4 und 5 innerhalb von 4 Stunden in den Reaktor eindosiert. Nach Auspolymerisation bei 65°C innerhalb einer Stunde gibt man Lösung 6 in den Kessel bei 65°C und anschließend die Lösungen 7 und 8 innerhalb von 5 Stunden. Im Anschluß daran wird 4 Stunden bei 65°C auspolymerisiert.

Es wird ein Latex erhalten, dessen Latex-Teilchengröße 336 nm beträgt (ermittelt durch Lichtstreuungsmessungen). Das Polymerisat (Elastomer II) besitzt einen Gelgehalt (in Dimethylformamid) von 83,6 Gew.-%.

b) Herstellung der Pfropfprodukte B

Pfropfprodukt, Typ C

15 In einem Reaktor werden vorgelegt:

Lösung 9: 3544 Gew.-Tle. des Latex von 1a 560 Gew.-Tle. Wasser

Nach Aufheizen auf 65°C initiiert man durch Zugabe von

20 Lösung 10: 820 Gew.-Tle. Wasser

12 Gew.-Tle. Kaliumpersulfat

5

Anschließend werden folgende Lösungen innerhalb von 5 Stunden bei 65°C in den Reaktor eindo-siert:

Lösung 11: 356 Gew.-Tle. Acrylnitril 920 Gew.-Tle. Styrol

Lösung 12: 1600 Gew.-Tle. Wasser

35 Gew.-Tle. Emulgator (s. Bei-spiel 1a)

Anschließend wird 3 Stunden bei 65°C aufpolymerisiert.

Pfropfprodukt, Typ D

In einem Reaktor werden vorgelegt:

Lösung 13: 5649 Gew.-Tle. des Latex von 1a

Nach Aufheizen auf 65°C initiiert man durch Zugabe von

Lösung 14: 800 Gew.-Tle. Wasser
6 Gew.-Tle. Kaliumpersulfat

Anschließend werden folgende Lösungen innerhalb von 5 Stunden bei 65°C in den Reaktor eindosiert:

Lösung 15: 142 Gew.-Tle. Acrylnitril 366 Gew.-Tle. Styrol

5

10

Lösung 16: 870 Gew.-Tle. Wasser

20 Gew.-Tle. Emulgator (s. Beispiel 1a)

Anschließend wird 3 Stunden bei 65°C auspolymerisiert.

> Die Pfropfprodukte Typ C und D werden durch Elektrolyt- und/oder Säurezusatz koaguliert. Die resultierenden Pulver werden nach dem Filtrieren bei 70°C im Vakuum getrocknet.

10 2. Herstellung von Vergleichs-Pfropfprodukten

Pfropfprodukt, Typ E

Copolymerisat aus n-Butylacrylat und dem Acrylsäureester des Tricyclodecenylalkohols mit Pfropfästen aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril (nach DE-OS 24 44 584).

Pfropfprodukt, Typ F

Copolymerisat aus einer Pfropfgrundlage aus

69,45 Gew.-Tln. n-Butylacrylat

0,35 Gew.-Tln. 1,3-Butylendiacrylat

20 0,28 Gew.-Tln. Allylmethacrylat

und einer Pfropfhülle aus

19,95 Gew.-Tln. Methylmethacrylat 9,97 Gew.-Tln. Allylmethacrylat (nach DE-OS 27 26 256).

3. Herstellung der Mischungen

Auf einer kontinuierlich arbeitenden Zweiwellenmaschine der Fa. Werner & Pfleiderer (Typ ZSK 32) wurden folgende Polyester aufgeschmolzen:

Typ G: Poly(1,4-butylen-terephthalat) mit einer Intrinsic-Viskosität von 0,95 dl/g 1)

Typ H: Poly(1,4-butylen-terephthalat) mit einer Intrinsic-Viskosität von 1,15 dl/g

Typ J: Polyethylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität von 0,80 dl/g 1)

Durch einen zweiten Einfüllstutzen wurde das Pfropfprodukt B in die Polyester-Schmelze eindosiert. Stickstoffbeschleierung ist zweckmäßig. Das Pfropfprodukt B wurde in der Schmelze homogen dispergiert. Es kann vorteilhaft sein, die Schmelze vor dem Austritt aus der Düse zu entgasen. Die Zylinder-Temperaturen wurden so gewählt, daß eine Massetemperatur von 255°C bei Poly(1,4-butylen-terephthalat) und von 275°C bei Polyethylenterephthalat gewährleistet war. Der Schmelzstrang der Mischung aus

15

gemessen im Ubbelohde-Viskosimeter in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Tle.) bei 25°C.

Polyester und Pfropfprodukten wurde in Wasser abgekühlt, granuliert und getrocknet. Vom Granulat wurden auf einer üblichen Spritzgußmaschine Normkleinstäbe (nach DIN 53 453) und Platten von 3 x 60 x 60 mm bei folgenden Verarbeitungstemperaturen verspritzt:

Poly(1,4-butylen-terephthalat)-Mischung: Massetemperatur 260°C Formtemperatur 80°C.

Polyethylenterephthalat-Mischung: Massetemperatur 275°C Formtemperatur 140°C.

Gemessen wurde die Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit (nach DIN 53 453), Kugeldruckhärte (nach DIN 53 456), Wärmeformbeständigkeit nach Vicat (nach DIN 53 460), sowie die Schlagzähigkeit bei mehraxialer Belastung im EKWA-Test (nach DIN 53 443, Blatt 2, Durchschlagung einer Platte von 3 x 60 x 60 mm mit einem Gewicht von 35 kg mit einem Durchstoßdorn mit kugelförmiger Spitze, Durchmesser 20 mm, bei einer Fallhöhe von 1 m). Die Fließnahtfestigkeit wurde im Zugversuch (nach DIN 53 455) an zweiseitig angespritzten Zugstäben geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

5

10

15

									•	- 1	/ '	-				
)-Test		Zahl der Zäh- brüche %	80	100	80	100	100	100	100	100	80	100		0 .	20	30
EKWA3)		W.sec.	85	107	88	109	105	98	91	101	107	104		15	32	. 37
Vicat B		ວຸ	172	166	176	172	165	135	117	136	175	170		182	171	172
$_{\mathbf{c}}^{\mathrm{H}}$ 2)		MPa	113	104	119	112	102	81	62	78	130	121		123	108	109
£ x 2	c	KJ/m ²	3,0	4,0	3,0	3,5	5,2	11,7	15,4	12,5	3,1	4,6		2,3	2,5	2,6
setzung	ropfprodukt	o/o	2	10	3	5	10	20	30	20	. 53	10	-		53	5
nense	Pfro	${ m Typ}$	ပ	ບ	ບ	Q	Q	Ω	D	D	Q	D		i	Ы	더
Zusammen	ster	d/o	95	06	16	95	90	80	70	80	95	06	iele	100	95	95
	Polyester	Typ	ŋ	Ü	Ü	ŋ	უ	ש	ŋ	H	٦	ņ	sbeisp	ŋ	ტ	g
Beispiele			-	2	3	4	_C	9		8		10	Vergleichsbeispiele	1-	12	13

Der Schlagzähigkeitstest ergab für die Proben aller Beispiele das Ergebnis "nicht gebrochen". Die Fließnahtfestigkeit 4) für alle Proben lag bei 100 %.

1) Kerbschlagzähigkeit	3) EKWA:	3) EKWA: Elektronische Kraft/Weg-Aufnahme
2) Kugeldruckhärte	4) Reilste	4) Religiostigkeit mit Fließnaht · 100 Religiostickeit chae Fließnaht

Patentansprüche

5

- 1. Thermoplastische Polyester-Formmassen aus
 - A) 65 99 Gew.-% (bezogen auf A + B) eines gesättigten Polyesters einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol und
 - B) 1 35 Gew.-% (bezogen auf A + B) eines Pfropfproduktes von
- I 5 55 Gew.-% (bezogen auf I + II) Styrol
 und/oder Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat als Pfropfreis auf
 - II 45 95 Gew.-% (bezogen auf I + II) eines
 Elastomeren als Pfropfgrundlage,
- dadurch gekennzeichnet, daß das Elastomer II erhalten wurde durch vernetzende Copolymerisation einer
 Mischung aus
 - 99,01 99,95 Gew.-% (bezogen auf II) eines Acrylesters eines C₁- bis C₈-Alkohols und 0,05 0,99 Gew.-% (bezogen auf II) einer cyclischen monomeren Verbindung, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen mit gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit aufweist.

- Thermoplastische Polyester-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das cyclische Monomere des Elastomeren II drei gleich schnell polymerisierende ungesättigte Gruppen aufweist.
- 5 3. Thermoplastische Polyester-Formmassen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das cyclische Monomere des Elastomeren II Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat ist.
- 4. Thermoplastische Polyester-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
 Pfropfmonomeren I Gemische aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 50 : 50 sind.
 - 5. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester Polyethy-lenterephthalat ist.
 - 6. Thermoplastische Polyester-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester Poly(1,4-butylen-terephthalat) ist.
- 7. Thermoplastische Polyester-Formmassen nach Ansprüchen 20 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmassen bis zu 60 Gew.-% Glasfasern enthalten.
 - Thermoplastische Polyester-Formmassen nach Ansprüchen 1 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester zu

- a) 1 bis 99 Gew.-% aus Polyethylenterephthalat und
- b) 99 bis 1 Gew.-% aus Poly(butan-1,4-dioltere-phthalat) besteht.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0050265

EP 81 10 7958

### Ansprüche 1-9; Seite 6, Zeilen 27, 28; Seite 7, Zeilen 1-20 * 8			·		
### Ansprüche 1-9; Seite 6, Zeilen 27, Zeilen 1,2,4- ### Ansprüche 1-9; Seite 6, Zeilen 27, Zeilen 1,2,4- ### EFR - A - 2 354 370 (ROHM AND HAAS) ### Ansprüche 1-10 * ### Ansprüche 1-7 * CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 1,134 1u Columbus, Onio, U.S.A. ### JP - A - 78 27687 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 15-03-1978 ### Zusammenfassung * MATEGORIE DER GENANNTH DOKUMENTE 28: 20 de de la control de la cont					
* Ansprüche 1-9; Seite 6, Zeilen 1,2,4-8 27,28; Seite 7, Zeilen 1-20 * 8	Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments maßgeblichen Teile	mit Angabe, soweit erforderlich, der		
* Ansprüche 1-10 * FR - A - 2 376 181 (B.A.S.F.) * Ansprüche 1-7 * CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 14, 2. Oktober 1978, Seite 75, Nr. 111341u Columbus, Ohio, U.S.A. & JP - A - 78 27687 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 15-03-1978 * Zusammenfassung * 1 KATEGORIE DER GRNANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung and einer anderen Veröffentlichung derseiben Assenderer Veröffentlichtung derseiben Veröffentlichtung der		* Ansprüche 1	-9; Seite 6, Zeilen		
* Ansprüche 1-7 * CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 14, 2. Oktober 1978, Seite 75, Nr. 111341u Columbus, Ghio, U.S.A. & JP - A - 78 27687 (HITACHI CHEMI-CAL INDUSTRY CO., LTD.) 15-03-1978 * Zusammenfassung * * Zusammenfassung * * Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. Der Vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. * Abschlüßdatum der Recherche Den Haag * DECOCKER C 08 L 67/02 67/00 * C 08 L 67/02 67/00 * KATEGORIE DER GENANNTEN EGENANNTEN EGENANNTEN * Vvon bezonders Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Nategorie Anstehntliche Offenbarung P. Zwischeniliteratur Tie frindung zugrunde liegende Theorien oder Grund- gene Theorien oder Grund- sieldoch erst am oder nach dem Anneldedatum veröffentlicht worden ist Dir in dra Anneldung angeführtes Laus andern Gründen ange- Laus andern Gründen				1	
Abschlußdatum der Recherchen CHEMITICAL ABSTRACTS, Seite 75, Nr. 14, 2. Oktober 1978, Seite 75, Nr. 111341u Columbus, Ghio, U.S.A. & JP - A - 78 27687 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 15-03-1978 * Zusammenfassung * 1 ** ** ** ** ** ** ** ** *		<u></u>		1	
& JP - A - 78 27687 (HITACHI CHEMI-CAL INDUSTRY CO., LTD.) 15-03-1978 * Zusammenfassung * 1 KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		14, 2. Oktober 111341u	1978, Seite 75, Nr.		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument E: aus andern Gründen angeführtes Dokument 3: Mitglied der gleichen Patentsihrtes Dokument 3: Mitglied der gleichen Patentsihres Dokument 3: Mitglied der gleichen Patentsihren Dokument 3: Mi		& JP - A - 78 2 CAL INDUSTRY 15-03-1978	7687 (HITACHI CHEMI CO., LTD.)		
GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Yerbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschrittliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldeng angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument Abschlußdatum der Recherche Den Haag O6-01-1982 DECOCKER				•	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. Familie, übereinstimmendes Dokument Dokument		-			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen ange-
Den Haag 06-01-1982 DECOCKER	+	Der vorliegende Recherchenberi	icht wurde für alle Patentansprüche erstell	t.	familie, übereinstimmendes
	Rechercher	1			
PA form 1503.1 06.78			06-01-1982	I	DECOCKER